Die

isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren

und

Dinitroindigo-Farbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Martin Hartmann

aus **Goslar a. Harz.**

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle (Saale)
Buchdruckerei Hohmann
1914

Referent: Professor Dr. D. Vorländer.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. August 1914.

Meiner lieben Mutter.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil

I. Nitrierung der Phenylglycin-o-carbonsäure und Ueberführung der nitrierten Säure in Dinitroindigo . . 11

II. Synthesen der isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren und Dinitroindigo-Farbstoffe aus den isomeren Nitro-o-toluidinen 13

1. 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 13

2. 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 15

3. Versuche zur Darstellung der 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 17

4. 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 19

III. Vergleich der durch Nitrieren erhaltenen Nitrophenylglycin-o-carbonsäure mit den synthetisch dargestellten Säuren 22

IV. Die verschiedenen Dinitroindigo-Farbstoffe . . . 23

V. Ueber 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure . . . 25

VI. Diazotierung der 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure und Kuppelung mit β-Naphtol 26

VII. Ueber 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure und 5,5-Dichlorindigo 26

VIII. Versuche zur Darstellung der Azoxyphenylglycin-o-carbonsäure 28

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544302_0306

Experimenteller Teil.

Seite

I. Synthesen der isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren und Dinitroindigo-Farbstoffe aus den isomeren Nitro-o-toluidinen 30
1. 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 30
2. 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 33
3. Versuche zur Darstellung der 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure 37

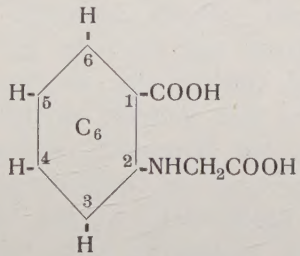
II. Nitrieren der Phenylglycin-o-carbonsäure und Feststellung der Constitution der nitrierten Säure . . . 40

III. Derivate der 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure . 48
1. 5-Azoxyphenylglycin-o-carbonsäure 48
2. 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure 50
3. Diazotierung der 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure und Kuppelung mit β-Naphtol 51
4. 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure und 5,5-Dichlorindigo 53

Einleitung und theoretischer Teil.

Die Phenylglycin-o-carbonsäure (I) enthält am Benzolkern

Fig. I.



vier Atome Wasserstoff (3; 4; 5; 6), die in verschiedener Beziehung zu den Substituenten COOH und $NHCH_2COOH$ stehen. Ersetzt man je eines dieser Wasserstoff-Atome durch irgend eine Gruppe, z. B. durch die Nitrogruppe, so müßte man vier verschiedene, isomere, nitrierte Phenylglycin-o-carbonsäuren erhalten. Von den vier möglichen, isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren ist bisher nur eine bekannt und zwar die von Schwarz[1] dargestelle 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure. Diese Säure läßt sich durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das 4-Nitrodiacetylindoxyl und durch Erhitzen dieses Körpers mit concentrierter Schwefelsäure in den 4,4-Dinitroindigo verwandeln. Derselbe 4,4-Dinitroindigo ist schon im Jahre 1903

[1] Schwarz, M 26, 1257 (1906).

von Friedländer und Cohn[1] durch Behandlung von 4,4-Dinitrophenylmilchsäureketon mit Soda oder Ammoniak erhalten worden. Der älteste aller jetzt bekannten Dinitroindigo-Farbstoffe ist der im Jahre 1879 von A. v. Baeyer[2] dargestellte 5,5 Dinitroindigo. Baeyer erhielt diesen Körper durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf Nitroisatin. Er beschreibt ihn als dunkelkirschrotes Pulver, das sich in concentrierter Schwefelsäure mit veilchenblauer, in Phenol und Nitrobenzol dagegen mit kirschroter Farbe löst. Schließlich ist im Jahre 1911 der badischen Anilin- und Soda-Fabrik ein Patent[3] auf folgendes Verfahren erteilt worden: „Man rührt gewöhnlichen Indigo unterhalb 0° in eine Mischung von 100 Teilen Schwefelsäuremonohydrat und 50 Teilen Schwefelsäure (66° Bé) ein. Durch Zutropfen einer Mischung von 20 Teilen Monohydrat und 6,3 Teilen 100 %iger Salpetersäure zu dieser Lösung entsteht eine azurblaue Lösung von Dinitroindigo, aus der man letzteren abscheidet, indem man die Lösung in etwas mit Hydrosulfit versetztes Eiswasser einlaufen läßt.“ Der erhaltene Dinitroindigo wird als glänzendes, braunes Pulver beschrieben, welches sich in concentrierter Schwefelsäure mit violettroter Farbe löst, ebenso in heißem Trichlorbenzol; er soll mit dem oben erwähnten 5,5-Dinitroindigo A. v. Baeyers identisch sein.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Vorländer versucht, die Phenylglycin-o-carbonsäure direkt zu nitrieren, ferner die noch unbekannten isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren und die entsprechenden Di-Nitroindigo-Farbstoffe darzustellen.

---

[1] Friedländer und Cohn. M. 23 $_{1006}$ (1903).

[2] A. v. Baeyer. B. 12 $_{1316}$.

[3] B. A. S. F, D. R. P. No. 242149. Frdl. 1911 $_{397}$.

I. Nitrierung der Phenylglycin-o-carbonsäure und Ueberführung der nitrierten Säure in Dinitroindigo.

Die Anthranilsäure läßt sich nitrieren, wenn man die Amidogruppe durch Acetylierung schützt. H. Rupe[1] hat die Acetylanthranilsäure in concentrierter Schwefelsäure gelöst und sie durch Zutropfen einer Mischung von concentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure (sp. Gew. 1,44) bei einer Temperatur von 40° nitriert. Er erhielt auf diese Weise die 5-Nitroacetanthranilsäure. Ich habe nun gefunden, daß es, um die Phenylglycin-o-carbonsäure zu nitrieren, nicht nötig ist, den Phenylglycinrest durch Acetylierung zu schützen. Trotz ihrer Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel läßt sich die Säure recht gut nitrieren, wenn man sie bei 15°—20° in concentrierte Salpetersäure einträgt. Das trockene Pulver reagiert sofort mit der Salpetersäure, und die so erhaltene Nitrophenylglycin-o-carbonsäure crystallisiert aus kochendem Wasser ohne sich zu zersetzen in langen, gelben Nadeln und schmilzt bei 226/7° unter Aufschäumen und Zersetzung. Die Beständigkeit der nitrierten Säure beim Kochen mit Wasser ist sehr auffällig, zumal da sich die Phenylglycin-o-carbonsäure dabei unter Kohlendioxyd-Abspaltung zersetzt; auch die acetylierte Säure zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Die nitrierte Säure wird nicht einmal durch Erwärmen mit concentrierter oder rauchender Schwefelsäure oder Kali-

[1] H. Rupe. B. 30 $_{1097}$.

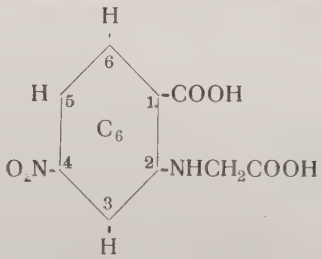
lauge verändert, sondern fällt beim Eintragen dieser Lösungen in Eiswasser, resp. beim Ansäuern wieder unverändert aus. Die Säure läßt sich nach dem Verfahren von B. Heymann[1] durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat leicht in das betreffende Nitrodiacetylindoxyl überführen. Ich erhielt diesen Körper als fast farbloses, sandiges Pulver, das sich bequem umcrystallisieren läßt, indem man es in wenig heißem Eisessig löst und diese Lösung in kaltes Wasser einlaufen läßt; Schmelzpunkt: 214°. Das Nitrodiacetylindoxyl löst sich in concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade mit tiefblauer Farbe und beim Ausgießen auf Eis scheidet sich daraus der violettrote Dinitroindigo in kleinen Flöckchen ab.

[1] Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. No. 113240. Frdl. V 940.

II. Synthese der isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren und Dinitroindigo-Farbstoffe aus den isomeren Nitroortholuidinen.

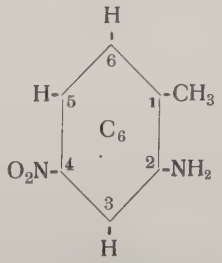
1. 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Fig. II.



Zum Vergleich mit der neuen Säure stellte ich die 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (II) auf dem schon von Schwarz[1] eingeschlagenen Wege dar. Schwarz ging aus vom 4-Nitroorthotoluidin (III), das er durch Kochen mit Essigsäure-

Fig. III.



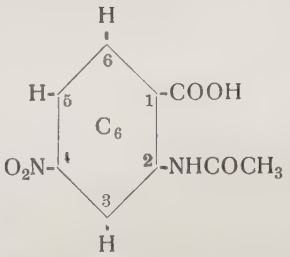
anhydrid nach der von Nölting und Collin[2] angegebenen Vor-

[1] Schwarz. M. 26 $_{1257}$.

[2] Nölting und Collin. B. 17 $_{269}$

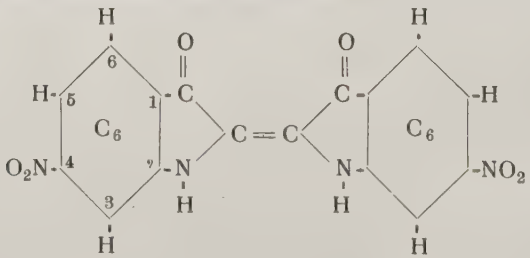
schrift in das entsprechende Nitroacettoluidin überführte. Dieses läßt sich mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat[1] leicht zur 4-Nitroacet-o-aminobenzoësäure (IV) (4-Nitroacetanthranilsäure) oxydieren. Durch Kochen der Säure mit

Fig. IV.



verdünnten Mineralsäuren[2] spaltet sich leicht die Acetylgruppe ab unter Bildung von 4-Nitroanthranilsäure. Ebenso wie sich die Anthranilsäure mit Monochloressigsäure condensieren läßt[3] zu Phenylglycin-o-carbonsäure, gelang dieses Schwarz mit der 4-Nitroanthranilsäure. Er erhielt eine in langen, gelben Nadeln crystallisierende, bei 240/2° schmelzende Säure. Durch Kochen derselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat hat Schwarz daraus nach dem Verfahren von B. Heymann[4] das 4-Nitrodiacetylindoxyl dargestellt, welches beim Erwärmen mit concentrierter Schwefelsäure in den tiefblauen 4,4-Dinitroindigo (V) übergeht.

Fig. V.



[1] Wheeler und Barnes. Am. chem. journ. 20 219.

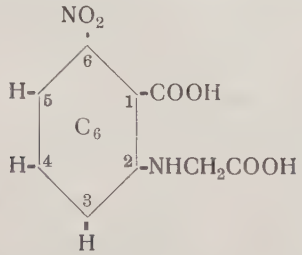
[2] ebenda.

[3] B. A. S. F. D. R. P. No. 127178.

[4] B. Heymann. Elberf. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co. D. R. P. No. 113240. Frdl. V. 940.

2. 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Fig. VI.



Zur Synthese dieser Säure habe ich Nitrotoluidin (CH_3: NH_2: NO_2 = 1 : 2 : 6) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetnitrotoluidin übergeführt. Die Reaktion geht sehr glatt vor sich; ich fand, daß ein vierstündiges Kochen, wie es Cunerth[1] vorschreibt, nicht nötig ist. Wenn man das Nitrotoluidin mit Essigsäureanhydrid übergossen hat und die Mischung etwas schüttelt, so erwärmt sie sich sofort und wird plötzlich fest. Ich habe dann das überschüssige Essigsäureanhydrid abdestilliert und den Rest auf Eis gegossen. Es schied sich das bei 157/8° schmelzende Acetnitrotoluidin aus. Die Oxydation der Acetylverbindung zur 6-Acetnitroanthranilsäure geht im Gegensatz zur Oxydation der isomeren Verbindungen viel schwerer vor sich. Es wird diese Tatsache darauf zurückzuführen sein, daß die Methyl-Gruppe infolge ihrer Stellung zwischen der Nitro- und Acetaminogruppe gegen die Angriffe des Kaliumpermanganates räumlich geschützt ist. Bei der Oxydation der isomeren 3-, 4- und 5-Nitroacettoluidine zu den betreffenden Acetnitroanthranilsäuren suspendierte ich je 10 g in heißem Wasser und ließ die berechnete Menge 1 %iger Kaliumpermanganatlösung hinzutropfen auf dem Wasserbade. Meistens war die Reaktion nach ca. 8 Stunden beendet und ich erhielt nach dem Eindampfen des Filtrates von ausgeschiedenem Mangansuperoxyd fast ausschließlich Nitroacetanthranilsäure und nur sehr wenig unverändertes Nitroacettoluidin. Beim 6-Nitroacettoluidin dagegen ist die Menge der

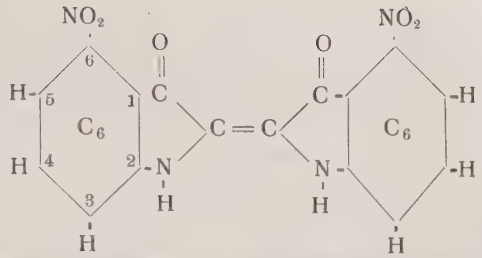
[1] Cunerth. A. 172 $_{226}$.

unveränderten Acetylverbindung nach der gleichen Zeit so groß und die Ausbeute an Säure so gering, daß ich die letztere stets mit Sodalösung ausziehen, und dann die Acetylverbindung von neuem der Oxydation unterwerfen mußte. Die Eigenschaften des von mir erhaltenen 6-Nitroacettoluidins (F=157/8°) und der 6-Nitroacetanthranilsäure (F=212°) stimmen mit den von Cunerth[1] resp. von Bogert und Chambers[2] angegebenen überein. Im Gegensatz zur 3-Nitroacetanthranilsäure spaltet die 6-Nitroacetanthranilsäure die Acetylgruppe etwas leichter ab, da bei dieser wieder der Schutz durch die Mittelstellung fortfällt. Die von mir dargestellte 6-Nitroanthranilsäure stimmt in ihren Eigenschaften und Verhalten mit der von Seidel und Bittner[3] resp. von Kahn[4] auf anderem Wege dargestellten Säure überein. Sie schmilzt bei 183/4°. Die Säure condensierte ich nun mit Monochloressigsäure und erhielt glatt die 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure die, wie auch die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure, in der Literatur bisher noch nicht verzeichnet ist. Die Säure fällt aus der sodaalkalischen Lösung durch concentrierte Salzsäure als gelbbraunes, sandiges Pulver aus; sie beginnt bei 196° zu sintern und schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Sie crystallisiert leicht aus heißem Wasser in gelben Nadeln und schmilzt auch nach dem Umcrystallisieren bei 206°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat konnte ich die Säure in das gelblich-grüne 6-Nitrodiacetylindoxyl überführen, das bei 185/6° schmilzt und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umcrystallisieren aus Eisessig bewahrt. Das Indoxyl löst sich in in concentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit schmutzig brauner Farbe. Gießt man die Lösung auf Eis, so scheiden sich tiefdunkelgrüne Flocken von 6,6-Dinitroindigo (VII) ab.

---

[1] Cunerth. A. 172 $_{226}$ B 17 $_{1959}$.
[2] Bogert und Chambers. Am. chem. journ. 27 $_{619}$.
[3] Seidel und Bittner M. 23 $_{421}$.
[4] R. Kahn. B. 35 $_{472}$.

Fig. VII.



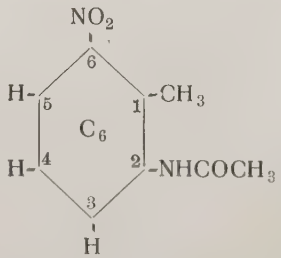
3. Versuche zur Darstellung der 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Während es mir gelungen ist, die 4-, 5- und 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure und die betreffenden Dinitroindigo-Farbstoffe aus den entsprechenden Nitroorthotoluidinen aufzubauen, war es mir nicht möglich, dieselbe Synthese für die 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure und den 3,3-Dinitroindigo durchzuführen. Ich ging auch hier wieder aus von Nitroorthotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:3$), das ich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetnitrotoluidin überführte. Diese Acetylierung geht etwas schwerer vor sich, als bei den übrigen Nitroorthotoluidinen, wohl infolge der Mittelstellung der Aminogruppe zwischen der Methyl- und Nitrogruppe. Das 3-Nitroacettoluidin schmilzt bei 158°, wie auch Lellmann und Würthner[1] angeben. Die Oxydation dieses Nitroacettoluidins zur 3-Nitroacetanthranilsäure mit Kaliumpermanganatlösung geht glatt vor sich, und ich erhielt die letztere als in langen, hellgelben Nadeln crystallisierende Säure, die bei 237° schmilzt. Diese 3-Nitroacetanthranilsäure ist die einzige in der Literatur unbekannte von den vier möglichen isomeren. Nun habe ich aus der Säure die Acetylgruppe abgespalten durch Kochen der alkoholischen Lösung mit starker Salzsäure. Während diese Spaltung bei den übrigen isomeren Säuren schon mit verdünnten Mineralsäuren vor sich geht, war ich hier genötigt, zu starker Salzsäure zu greifen, da die Abspaltung hier viel schwerer vor sich geht. Dieser Umstand wird wieder auf die Mittelstellung der Acetaminogruppe zwischen der Carboxyl-

[1] Lellmann und Würthner. A. 228_{240}.

und Nitrogruppe zurückzuführen sein. Doch erhielt ich schließlich die 3-Nitroanthranilsäure in langen, wie Seide glänzenden hellgelben Nadeln; der Schmelzpunkt liegt, wie schon Hübner[1] und Kahn[2] angeben, bei 204°. Während nun die Abspaltung des Acetyls an der Aminogruppe schon schwer vor sich ging, mißlang mir völlig die Condensation der Säure mit Monochloressigsäure. Nach achtstündigem Kochen der sodaalkalischen Lösung der 3-Nitroanthranilsäure mit überschüssigem monochloressigsaurem Natrium erhielt ich die 3-Nitroanthranilsäure unverändert zurück. Die Säure wurde nun mit Monochloressigsäure zunächst auf dem Wasserbade geschmolzen, dann über freier Flamme erhitzt, aber stets erhielt ich die unveränderte Nitro-Säure wieder. Schließlich schmolz ich crystallisierte Soda in ihrem Crystallwasser und trug in die heiße Schmelze die trockene 3-Nitroanthranilsäure mit Monochloressigsäure vermischt ein, sodaß die Soda im Ueberschuß war. Dann erhitzte ich die Schmelze noch so lange, bis das Crystallwasser der Soda vollständig verdampft war. Aber auch bei diesem Versuch erhielt ich beim Ausfällen die unveränderte 3-Nitroanthranilsäure wieder zurück. Ich bin geneigt, dieses Mißlingen auf ähnliche sterische Hinderungen zurückzuführen, wie sie schon Victor Meyer[3] im Jahre 1896 an o-substituierten Derivaten der Benzoësäure beobachtet hat. Ich habe bei allen Reactionen, die ich im Gange dieser Synthesen mit den Nitroorthotoluidinen vorgenommen habe, beobachtet, daß die Re-

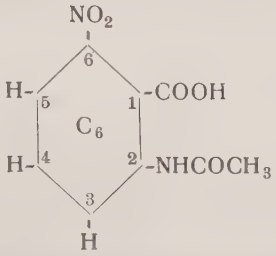
Fig. VIII.



[1] Hübner. A. 195_{37}.
[2] Kahn. B. 35_{472}.
[3] Victor Meyer. Z. f. phys. Ch. 21_{149}

action schwerer und langsamer verlief, wenn die in Reaction tretende Gruppe zwischen den beiden anderen Gruppen lag. So z. B. bei der Oxydation des 6-Nitroacettoluidins zu 6-Ni-

Fig. IX.



troacetanthranilsäure (IX), dann bei der Acetylierung des 3-Ni-

Fig. X.

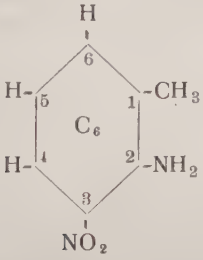
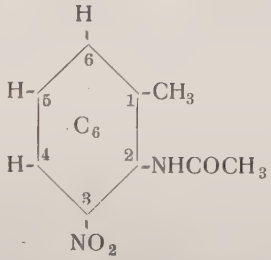
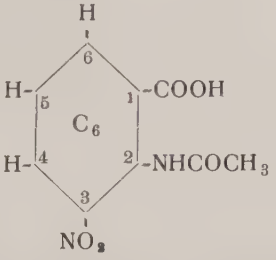


Fig. XI



trotoluidins (X) und bei der Abspaltung der Acetylgruppe aus der 3-Acetnitroanthranilsäure (XIa).

Fig. XIa.



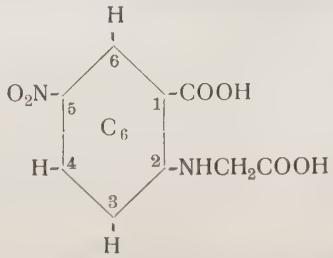
4. 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (XII) habe ich aus dem 5-Nitroorthotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$) dargestellt. Ich acetylierte das Nitrotoluidin und erhielt das 5-Acetnitrotoluidin mit den von Beilstein und Kuhlberg[1] beschriebenen

[1] Beilstein und Kuhlberg. A. 158_{345}.

Eigenschaften. Dann wurde das Acetnitrotoluidin mit Kaliumpermanganatlösung zu 5-Nitroacetanthranilsäure oxydiert.

Fig. XII.

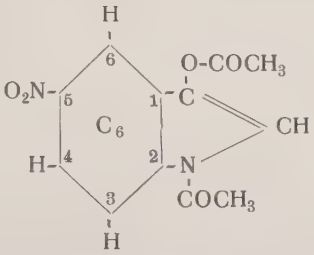


Letztere Säure ist schon verschiedentlich dargestellt worden. Seidel und Bittner[1] geben als Schmelzpunkt 214—216° an, ich fand den von Ullmann und Uzbachian[2] verzeichneten Schmelzpunkt 221°. Rupe[3], der die Säure durch Nitrieren der Acetanthranilsäure dargestellt hat, gibt als Schmelzpunkt 152° an, doch halte ich diese Angabe für einen Druckfehler. Die Entacetylierung der Säure geht sehr leicht vor sich, und ich habe bei diesem Prozeß die Entstehung von p-Nitranilin, wie Rupe[4] angibt, nicht bemerken können. Die von mir gewonnene 5-Nitroanthranilsäure schmolz bei 263°, wie auch in der Literatur[5] angegeben ist. Durch achtstündiges Kochen mit monochloressigsaurem Natrium geht sie glatt in die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure über, die aus der sodaalkalischen Lösung beim Ansäuern in gelbbraunen Crystallen ausfällt. Nach dem Umcrystallisieren aus heißem Wasser erhält man die Säure in schönen, langen gelben Nadeln. Schmelzpunkt 226/7° unter Aufschäumen und Zersetzung. Kocht man die Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und ein wenig wasserfreiem Natriumacetat und gießt dann die Lösung auf Eis, so scheidet sich momentan das 5-Nitrodiacetylindoxyl als weißliches, crystallinisches Pulver ab; Schmelzpunkt 214°. Dieser Schmelzpunkt

[1] Seidel und Bittner. M. 23 $_{435}$.
[2] Ullmann und Uzbachian. B. 36 $_{1801}$.
[3] H. Rupe. B. 30 $_{1097}$.
[4] Ebenda.
[5] A. 195 $_{21}$; J. pr. Ch.; 53 $_{222}$; B. 11 $_{1730}$; 36 $_{1802}$.

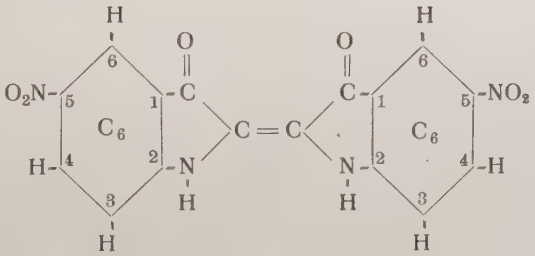
bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser der gleiche. Das 5-Nitrodiacetylindoxyl (XIII) löst

Fig. XIII.



sich in concentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit tiefblauer Farbe auf. Gießt man die Lösung auf Eis, so scheiden sich sofort violettrote Flöckchen von 5,5-Dinitroindigo(XIV.) mit den schon von A. v. Baeyer beschriebenen Eigenschaften ab.

Fig. XIV.



III. Vergleich der durch Nitrieren erhaltenen Mononitrophenylglycin-o-carbonsäure mit den synthetisch dargestellten Säuren.

Da die 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure von Schwarz in einigen Eigenschaften mit der von mir dargestellten Säure übereinstimmte, so verglich ich diese zunächst mit der 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure. Ich fand alle Angaben von Schwarz vollauf bestätigt, jedoch war die von mir dargestellte Säure mit dieser nicht identisch. Es war also zu vermuten, daß die durch direktes Nitrieren der Phenylglycin-o-carbonsäure gewonnene Säure die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure sei, besonders da auch die Acetanthranilsäure beim Nitrieren die Nitrogruppe in 5-Stellung aufnimmt. Um meine Säure als 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure zu identifizieren, habe ich sie mit der auf synthetischem Wege aus 5-Nitroorthotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$) dargestellten verglichen. Beide Säuren beginnen bei ca. 215° unter Dunkelfärbung zu sintern und schmelzen bei 226/7° unter Aufschäumen und Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt beider Säuren zeigte keine Depression. Die synthetisch hergestellte Säure sieht etwas grünlicher aus, doch habe ich einmal, als ich die von mir dargestellte Säure durch Kochen mit arsenigsaurem Natrium in eine Azoxysäure verwandeln wollte und die Reaction zu früh abbrach, dieselbe unverändert, aber mit dieser grünlichen Färbung, wie sie die synthetische Säure zeigt, zurückerhalten. Die Nitrodiacetindoxyle aus beiden Säuren stimmen in ihren Eigenschaften und Schmelzpunkten völlig überein, ebenso die beiden Dinitroindigofarb-

stoffe, die die vollkommen gleiche violettrote Nuance zeigen. Um meine Säure nun näher zu charakterisieren und sie bestimmt als 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure zu identifizieren, stellte ich noch von ihr und der auf synthetischem Wege gewonnenen Säure zum Vergleich die Dimethyl- und Diaethylester dar. Zunächst führte ich die Säuren durch Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure in die Dimethylester über analog der Darstellung des Phenylglycin-o-carbonsäure-diaethylesters von Vorländer und v. Schilling.[1] Beide Ester crystallisieren aus Alkohol-Wasser in langen, gelben, haarförmigen Crystallen; Schmelzpunkt 136°. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Die nach dem gleichen Verfahren durch Kochen mit Aethylalkohol und Schwefelsäure hergestellten Diaethylester kristallisieren ganz ähnlich wie die Dimethylester, nur sind die Krystalle ein wenig dunkler gefärbt. Beide schmelzen bei 138°; der Mischschmelzpunkt ist ebenfalls 138°. Es ist somit erwiesen, daß die Phenylglycin-o-carbonsäure beim Nitrieren in die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure übergeht.

IV. Die verschiedenen Dinitroindigo-Farbstoffe.

Die Stellung der Nitrogruppe in den drei nunmehr bekannten Dinitroindigo-Farbstoffen bedingt einen beträchtlichen Unterschied in der Nuance. Während der 4,4-Dinitroindigo, in dem die Nitrogruppe in Meta-Stellung zum Stickstoff steht, noch die neutralblaue Nuance des gewöhnlichen Indigos zeigt, erfolgt, wenn die Nitrogruppe in Para-Stellung zum Stickstoff tritt, der auffallende Umschlag in tiefes carminrot mit violettem Schein. Und tritt nun im 6,6-Dinitroindigo die Nitrogruppe abermals in Metastellung zum Stickstoff, so erhält der Farbstoff eine dunkelgrüne Nuance. In ihrem sonstigen Verhalten sind sich die drei Isomeren sehr ähnlich. Bei dem von mir aus 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure dargestellten 5,5-Dinitroindigo habe ich beim Erhitzen ein Verpuffen, wie es Baeyer angibt, nicht bemerken können, sondern nur ein Verkohlen unter schwacher Entwicklung rotvioletter Dämpfe. Die Kon-

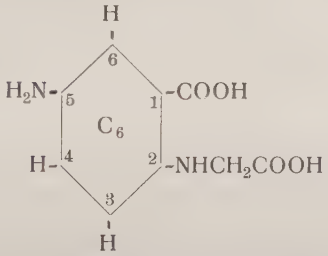
Dinitroindigo.

Konstitution	5,5-Dinitroindigo	5,5-Dinitroindigo	6,6-Dinitroindigo	4,4-Dinitroindigo	4,4-Dinitroindigo	?
Darsteller	A. v. Baeyer B. 12_{1316}	Hartmann. Diese Arbeit	Hartmann. Diese Arbeit	Schwarz. M. 26_{1257}	Friedländer und Cohn. M. 23_{1006}	Badische Anilin- und Soda-Fabrik. D. R. P. No 242149
dargestellt aus:	Nitroisatin, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid	Phenylglycin-o-carbonsäure und concentriert Salpetersäure	6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure	4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure	Dinitrophenylmilchsäure keton und Ammoniak	Indigo und Salpetersäure
Farbe: trocken	dunkel kirschrot	Carminrot in Wasser suspend.	grünschwarz	dunkelblau	dunkelblau	braun, glänzend
mit: H_2SO_4 conc	Veilchenblau	tiefblau	blaugrün	tiefblau	blauviolett	violettrot
Nitrobenzol	blauviolett	violett	dunkelgrün	dunkelblau	grünblau beim Kochen	—
Phenol	blau	blau				—
Naphtalin	blauviolett	blau				—
Unlöslich in:	Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig	Aether, Alkohol, Chloroform Benzol, Eisessig	Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton, Wasser	Wasser, Salzsäure, Eisessig, Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Aceton	Wasser, Salzsäure, Eisessig, Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol, Aceton	—
bei trockenem Erhitzen:	verpufftschwach, rotviolette Dämpfe	verkohlt ohne Verpuffung, rotviol. Dämpfe	verkohlt ohne zu sublimieren	sublimiert im Röhrch. Verpufft schwach, rotviolette Dämpfe auf dem Platin-Blech	verkohlt ohne zu sublimieren	—

stitution des von der badischen Anilin- und Sodafabrik dargestellten Dinitroindigos ist bisher noch nicht mit Sicherheit festgestellt worden. Die Darstellerin vermutet, daß ihm die Konstitution des 5,5-Dinitroindigo zukommt, diese Vermutung wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sowohl die Acetanthranilsäure als auch die Phenylglycin-o-carbonsäure beim Nitrieren mit Salpetersäure die Nitrogruppe in Para-Stellung zum Stickstoff, d. h. in 5-Stellung aufnehmen.

V. Ueber 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure.

Fig. XV.

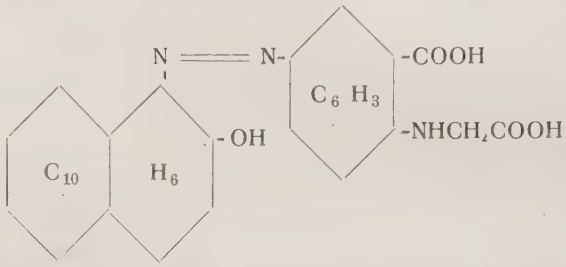


Um die 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure (XV) darzustellen, habe ich die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure in der üblichen Weise reduziert. Die Reduktion geht mit den gebräuchlichsten Reduktionsmitteln, wie Zink und Salzsäure, Schwefelammonium, Zinnchlorür und Salzsäure sehr glatt vor sich. Ich nahm die Reduktion meist mit Zinnchlorür und Salzsäure vor. Die Ausbeute an reiner Aminosäure ist sehr gering, da wahrscheinlich von der großen Menge des gefällten Stannosulfids ein Teil der Säure mitgerissen wird. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, ist infolgedessen aus der Reaktionsflüssigkeit nur durch Eindampfen zu erhalten. Sie ist sehr beständig, man erhält sie aus ihrer alkoholischen Lösung durch Einlaufenlassen derselben in Aether oder Petrolaether als fast weißes, crystallinisches Pulver; Schmelzpunkt 238° unter Aufschäumen. Es ist mir nicht gelungen, die Säure analog den Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren in das entsprechende Aminodiacetylindoxyl und den Diaminoindigo überzuführen.

VI. Diazotierung der 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure und Kuppelung mit β-Naphtol,

Beim Einlaufen der diazotierten Lösung der Aminosäure in eine gut gekühlte alkalische Lösung entsteht sofort eine schöne tiefrote Lösung, aus der beim Ansäuern vermutlich die Naphtolazophenylglycin - o - carbonsäure (XVI) in rotbraunen Flocken ausfällt.

Fig. XVI.



Diese Säure läßt sich aus Alkohol-Wasser umcrystallisieren nnd verkohlt beim Erhitzen auf dem Platin-Blech. Die Stellung der Carboxyl- und $NHCH_2COOH$-Gruppe ist in diesem Körper noch dieselbe wie in den Nitrophenylglycin - o - carbonsäuren. Wenn sich also wie in den letzteren, so auch in dieser Säure der Ringschluß zum Indoxyl herbeiführen ließe, so wäre damit die Möglichkeit gegeben, zu einem Indigoazofarbstoff zu gelangen. Beim Condensieren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstand auch wirklich ein acetyliertes Indoxyl als feinkörniger Niederschlag von schwach bräunlich - gelber Färbung, der sich in concentrierter Schwefelsäure mit tiefblutroter Farbe in der Kälte löst. Gießt man diese Lösung auf Eis, so scheidet sich ein dunkelroter Niederschlag ab, der vermutlich ein Azoindigo ist.

VII. Ueber 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure und 5,5-Dichlorindigo.

Nun habe ich die 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure mit Hülfe der Sandmeyerschen Reaktion in die 5-Chlorphenyl-

glycin-o-carbonsäure (XVII) übergeführt. Die Reaktion geht

Fig. XVII.

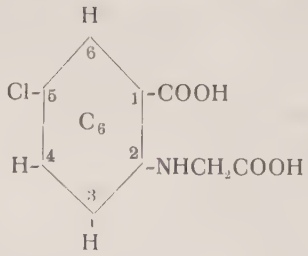
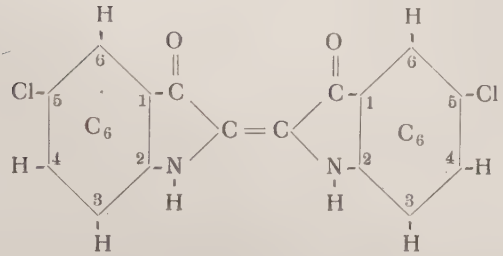


Fig. XVIII.

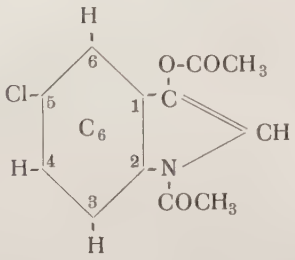


glatt vor sich, doch ist die Ausbeute gering. Die 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure scheidet sich aus ihrer fluorescierenden, aetherischen Lösung in kleinen weißgrauen Crytallen ab. Nach mehrmaligem Umcrystallisieren aus Alcohol-Wasser schmilzt die Säure bei 222/4° unter Aufschäumen. Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat durch Chlorieren der in Eisessig gelösten Phenylglycin-o-carbonsäure eine Chlorphenylglycin-o-carbonsäure[1] erhalten, für die sie den Schmelzpunkt 210—215° angibt. Man müßte eigentlich annehmen, daß, wie beim Nitrieren, so auch beim Chlorieren, die in 5-Stellung substituierte Säure entstehen würde; dann müßte die Säure der Badischen Anilin- und Sodafabrik die 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure sein, also mit der von mir dargestellten identisch sein. Die 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in das bei 125/6° schmelzende 5-Chlordiacetylindoxyl (XIX) überführen. Das Indoxyl löst sich in concentrierter Schwefelsäure in der Kälte mit grüner, auf dem

[1] B. A. S. F. D. R. P. 148615. Frdl. VII. 289.

Wasserbade mit blauer Farbe. Gießt man die blaue Lösung auf Eis, so scheidet sich der 5,5-Dichlorindigo in dunkelblauen Flocken ab.

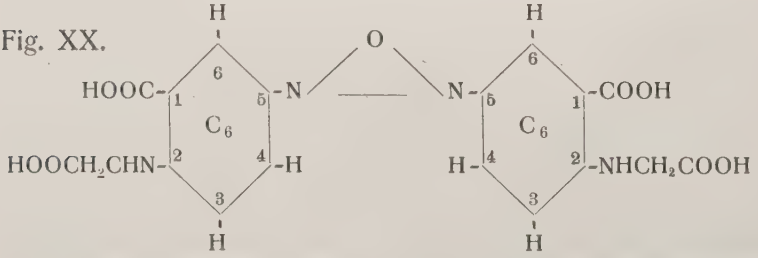
Fig. XIX.



VIII. Versuche zur Darstellung der Azoxyphenylglycin-o-carbonsäure.

Ich habe versucht, durch Verkettung zweier Moleküle 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure diese in die entsprechende Azoxysäure (XX) überzuführen.

Fig. XX.



So hat Loessner[1] aus der m- und p-Nitrobenzoësäure, sowie der m-Nitrobenzolsulfosäure die entsprechenden Azoxysäuren dargestellt, indem er sie in sodaalkalischer Lösung mit einer Lösung von arsenigsaurem Natrium kochte. Ich wandte die Reaktion infolgedessen auf die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure an. Die Reaktion tritt bei längerem Kochen auch ein, indessen habe ich kein Lösungsmittel gefunden, aus dem sich das durch Säuren ausgefällte, amorphe Produkt crystallinisch erhalten ließ. Auch der Versuch, die Azoxysäure in crystallizier-

[1] Loessner. J. pr. Ch. II 50 563.

barer Form statt mit arsenigsaurem Natrium mit Natriummethylat zu erhalten, führte mich zu der gleichen amorphen Säure.

Schließlich habe ich noch versucht, die 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure in Azoindigo überzuführen. Schon A. v. Baeyer hatte beobachtet, daß beim Behandeln von 5,5-Dinitroindigo mit alkoholischer Kalilauge ein schwarzer Körper entsteht. Ich habe nun versucht, zu demselben Körper zu gelangen, indem ich nach dem Verfahren von Vorländer und F. Meyer[1] auf eine diazotierte Lösung von 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure eine ammoniakalische Kupferoxydullösung einwirken ließ. Alle diese Versuche schlugen jedoch fehl, da ich stets nur ganz geringe Mengen von Niederschlägen erhielt, die sehr unbeständig waren und die ich zudem nicht crystallinisch erhalten konnte.

[1] Vorländer und F. Meyer. A. 320_{126}.

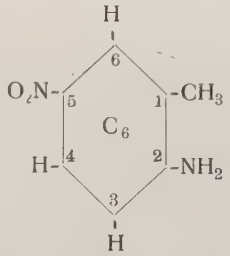
Experimenteller Teil.

I. Synthesen der isomeren Nitrophenylglycin-o-carbonsäuren und Dinitroindigo-Farbstoffe aus den isomeren Nitro-o-toluidinen.

1. 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Um zur 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (XII) zu gelangen ging ich aus vom 5-Nitroorthotoluidin (XXI).

Fig. XXI.



10 g dieses Nitrotoluidins übergoß ich mit 30 g Essigsäureanhydrid. Schüttelt man das Gemisch ein wenig, so löst sich das Nitrotoluidin auf, die Lösung erwärmt sich stark und erstarrt plötzlich. Nun erhitzte ich das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler bis zum Sieden und destillierte nach ca. 10 Minuten das überschüssige Essigsäureanhydrid ab. Die zurückbleibende gelbbraune Flüssigkeit goß ich auf Eis, worauf sich sofort ein gelblich-weißer Niederschlag der Acetylverbindung dieses Nitrotoluidins abschied. Das Produkt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Es hat die schon von

Beilstein mit Kuhlberg[1] angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 193°, nach einmaligen Umcrystallisieren aus Alkohol und Wasser bei 196/7. Die Ausbeute betrug 9,5 g Rohprodukt. Dieses wurde sofort weiterverarbeitet, indem es in einem Kolben von ca. 3 Liter Inhalt in ungefähr $1^1/_2$ Liter heißem Wasser suspendiert wurde und auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nun ließ ich langsam eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser, zu der ich ein wenig Essigsäure hinzugefügt hatte, unter wiederholtem Umschütteln hinzutropfen. In der Reactionsflüssigkeit scheidet sich sofort Mangansuperoxyd ab. Die Kaliumpermanganatlösung ließ ich solange hinzutropfen, bis die Farbe in der Reactionsflüssigkeit nicht mehr verschwand, sondern eine schwache Rosafärbung bestehen blieb. Jetzt saugte ich vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd die heiße Flüssigkeit auf der Nutsche ab und dampfte sie auf dem Wasserbade ein. Wenn die Oxydation noch nicht vollständig ist, scheiden sich beim Eindampfen farblose Nadeln unveränderten Nitroacettoluidins ab. Schließlich bleibt aber die schwach gelblich gefärbte 5-Nitroacetanthranilsäure zurück. Die Säure läßt sich aus heißem Wasser umcrystallisieren und schmilzt dann bei 214/16°, wie schon Seidel und Bittner[2] gefunden haben. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

0,1094 g Substanz gaben 11,6 cm^3 N bei 16,2° und 749,— mm.

Berechnet für $C_9H_8O_5N_2$:	12,5 % N
Gefunden:	12,6 % N.

Um nun aus dieser Säure die Acetylgruppe abzuspalten, löste ich sie in wenig Alkohol und versetzte mit etwas verdünnter Salzsäure. Hierbei scheidet sich zunächst die unveränderte Säure aus. Beim Erhitzen aber beginnt der Niederschlag sich zu lösen und die Flüssigkeit nimmt beim Sieden nach kurzer Zeit eine etwas dunklere Farbe an. Nun wurde sie noch $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler im Sieden erhalten und dann das Reaktionsgemisch erkalten gelassen. Hierbei scheiden

[1] Beilstein und Kuhlberg. A 158_{345}.

[2] Seidel und Bittner. M. 23_{435}.

sich lange, haarfeine, wie Seide glänzende, zitronengelbe Nadeln von 5-Nitroanthranilsäure ab; Schmelzpunkt 263° unter Zersetzung. Die Säure besitzt die schon von Peter Grieß[1], Hübner[2] und Rupe[3] angegebenen Eigenschaften. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

0,3394 g Substanz gaben 45,5 cm^3 N bei 16,4° und 750,— mm.

Berechnet für $C_7H_6O_4N_2$:	15,4 % N
Gefunden:	15,6 % N.

Um die Nitroanthranilsäure nun in Nitrophenylglycin-o-carbonsäure überzuführen kochte ich, analog dem Verfahren der badischen Anilin- und Sodafabrik[4] zur Phenylglycin-o-carbonsäure-Darstellung, die 5-Nitroanthranilsäure, und zwar 5 g mit 10,5 g Monochloressigsäure und 13,5 g crystallisierter Soda, die in 150 cm^3 Wasser gelöst waren 8 Stunden am Rückflußkühler. Aus der erkalteten, sodaalkalischen Reaktionsflüssigkeit fällte ich mit konzentrierter Salzsäure die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (XII) aus. Der ausgefallene Niederschlag enthielt aber noch beträchtliche Mengen unveränderter 5-Nitroanthranilsäure. Da bei der Reaktion Salzsäure entsteht, die die Umsetzung zur Nitrophenylglycin-o-carbonsäure ungünstig beeinflußt, ist es ratsam, um möglichst quantitative Ausbeuten zu erhalten, einen Ueberschuß von Soda hinzuzufügen. Die so erhaltene 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure fällt in kleinen, gelben Nädelchen aus. Um ein reines Produkt zu erhalten, löst man sie in siedendem Wasser auf, kocht kurze Zeit mit etwas Tierkohle und saugt von der letzteren durch ein doppeltes Filter am besten auf vorgewärmter Nutsche ab. Aus dem Filtrat krystallisiert die Säure in langen, gelben Nadeln; Schmelzpunkt 226/7° unter Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:

---

1 Peter Grieß B. 11 $_{1739}$.

2 Hübner A. 195 $_{21}$.

3 H. Rupe. B. 30 $_{1097}$.

4 B. A. S. F. D. R. P. No 127178 und Mumme. Diss. Halle 1900/01 pag. 19.

0,3142 g Substanz gaben 31,7 cm^3 N bei 16,7° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$:	11,67 % N
Gefunden:	11,74 % N.

Da die Säure kristallwasserhaltig ist, muß sie vor der Analyse bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure ist leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, schwer in kaltem Wasser und unlöslich in Aether, Petrolaether, Benzol und Chloroform. Die Säure gibt mit Ferrichlorid einen flockigen, rotbraunen Niederschlag, dagegen erfolgt mit Silbernitrat, Bleiacetat oder Quecksilberchlorid keine Fällung. Sie läßt sich durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in das 5-Nitrodiacetylindoxyl verwandeln. 5 g wasserfreies Natriumacetat wurden in 50 g Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst und hierauf 5 g 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure eingetragen. Es tritt sofort eine Entwicklung von Kohlensäure ein. Nun wurde noch 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann das Gemisch auf Eis gegossen Hier scheidet sich sofort das 5-Nitrodiacetylindoxyl (XIII) in hellen, fast weißen Flocken ab; Schmelzpunkt 214°, der sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig nicht verändert. Das 5-Nitrodiacetylindoxyl ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Eisessig, Alkohol, Aceton und Benzol. Erwärmt man es mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad, so löst es sich darin mit tiefblauer Farbe auf. Gießt man diese Lösung auf Eis, so scheiden sich momentan violettrote Flocken von 5,5-Dinitroindigo (XIV) ab. Die Eigenschaften des auf diese Weise von mir erhaltenen 5,5-Dinitroindigo stimmen mit denen, die A. v. Baeyer[1] angibt, vollkommen überein.

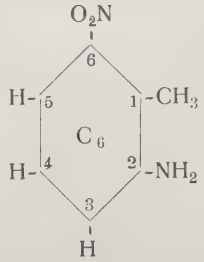
2. 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Auf demselben Wege, auf dem ich zur 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure und zum 5,5-Dinitroindigo gelangt war

[1] A. v. Baeyer. B. 12_{1316}.

versuchte ich nun auch die isomere 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure darzustellen. Ich ging aus vom 6-Nitroorthotoluidin (XXII).

Fig. XXII.



10 g dieses Nitrotoluidins löste ich in der Kälte in 30 g Essigsäureanhydrid. Beim Umschütteln der Lösung beginnt sie sich stark zu erwärmen und erstarrt plötzlich. Nun kochte ich das Produkt noch 10 Minuten am Rückflußkühler und destillierte dann das überschüssige Essigsäureanhydrid ab. Die zurückbleibende gelbbraune Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen, worauf sich sofort die Acetylverbindung (VIII) in farblosen Nadeln abschied, teilweise fiel sie auch ölig aus und erstarrte dann zu festen, schwach bräunlichen Stücken. Um die Verbindung rein zu erhalten, löst man sie am besten in wenig Alkohol und gießt die Lösung unter Umrühren langsam in heißes Wasser. Beim Abkühlen krystallisiert die Verbindung dann in langen, farblosen Nadeln aus; Schmelzpunkt 157/8, wie schon von Cunerth[1] festgestellt worden ist. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Oxydation des 5-Nitroacettoluidins zu 5-Nitroacetanthranilsäure, die außerordentlich glatt vor sich ging, verläuft die Oxydation des 6-Nitroacettoluidins erheblich schwerer. Ich nahm die Oxydation unter genau denselben Bedingungen vor, erhielt aber jedesmal beim Eindampfen des Filtrates vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd beträchtliche Mengen unveränderten 6-Nitroacettoluidins. Ich extrahierte daher den gesamten Abdampfrückstand mit kalter Sodalösung und unterwarf das zurückbleibende 6-Nitroacettoluidin von neuem der Oxydation. Bei allen Nitrotoluidinen geht diese

[1] Cunerth. A. 172_{226}. B. 17_{1959}.

Oxydation viel glatter vor sich, wenn man sie, statt bei Wasserbadtemperatur, bei Siedetemperatur vornimmt, dann aber ist leider infolge des Ansetzens des Mangansuperoxyd am Kolben die Gefahr zu groß, daß der Kolben springt. Der Sodaauszug aus dem Filtrat des Mangansuperoxyds, der die 6-Nitroacetanthranilsäure enthält, wird am besten angesäuert und dann zur Trockne eingedampft, da die Säure beim Ansäuern nur aus ganz konzentrierten Lösungen, und da sogar nur teilweise, ausfällt infolge ihrer verhältnismäßig leichten Löslichkeit. Dem Gemisch von Chlornatrium und 6-Nitroacetanthranilsäure entzieht man die letztere durch Extrahieren mit wenig Alkohol in der Wärme. Nach dem Abdunsten des Alkohols bleiben gut ausgebildete, prismatische Nadeln von 6-Nitroacetanthranilsäure (IX) zurück. Durch Lösen in wenig heißem Wasser, Abkühlen und Ansäuern mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure erhält man die reine Säure[1]; Schmelzpunkt 212° unter Zersetzung. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, Essigester, weniger in Chloroform, Benzol und unlöslich in Aether und Petrolaether. Die Abspaltung der Acetylgruppe geht nur schwer vor sich, wenn man sie mit verdünnter Salzsäure kocht. Infolgedessen löste ich 5 g Säure in 15 cm^3 Alkohol und versetzte mit 20 cm^3 konzentrierter Salzsäure. Beim schwachen Erwärmen des Gemisches fällt ein gelblicher Krystallbrei aus, den ich absaugte und mit Wasser wusch, um die Salzsäure zu entfernen. Hierbei nimmt er eine reine gelbe Farbe an. Das Produkt läßt sich aus Wasser in langen, gelben Nadeln umkrystallisieren; es ist die gesuchte 6-Nitroanthranilsäure, die sich sofort durch den sie auszeichnenden, intensiv süßen Geschmack zu erkennen gibt, den die isomeren Säuren nicht besitzen. Schmelzpunkt 183/4°. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den von Seidel und Bittner[2] und Kahn[3] angegebenen überein. Um die Säure nun in die 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure überzuführen, kochte

[1] Bogert und Chambers. Journ. Am. chem. soc. 27_{649}.
[2] Seidel und Bittner. M. 23_{421}.
[3] R. Kahn. B. 35_{472}.

ich 5 g 6-Nitroanthranilsäure, 10, 5 g Monochloressigsäure und 20 g krystallisierte Soda, die in 150 cm^3 Wasser gelöst waren, 8 Stunden am Rückflußkühler. Das erkaltete Reaktionsgemisch versetzte ich dann mit konzentrierter Salzsäure, worauf die gesuchte 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (VI) als braungelbes, sandiges Pulver ausfiel. Die Säure läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren und man erhält sie dann in langen, gelben Nadeln; die Säure beginnt bei 196° zu sintern; Schmelzpunkt 206° unter Zersetzung. Eine Stickstoffbestimmung der bei 105° getrockneten Säure ergab folgenden Wert:

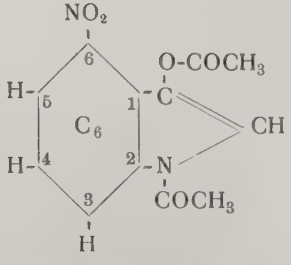
0,2437 g Substanz gaben bei 17,5° und 757 mm 24,6 cm^3 N.

Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$: 11,67% N.

Gefunden: 11,81% N.

Die Säure ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der oben beschriebenen isomeren 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure und der von Schwarz dargestellten 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, schwer dagegen in kaltem Wasser und unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Petrolaether. Sie ist wie die isomeren Säuren crystallwasserhaltig und gibt in wässriger Lösung mit Ferrichlorid einen braunroten, flockigen Niederschlag, Durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat geht genau wie bei den isomeren Säuren unter Kohlendioxydabpaltung der Ringschluß zum 6-Nitrodiacetylindoxyl (XXIII) vor sich. Das auf Eis gegossene

Fig. XXIII.



Reactionsgemisch scheidet sofort grünlich-gelbe Crystallnadeln ab. Das 6-Nitrodiacetylindoxyl läßt sich bequem aus Eisessig-Wasser oder Alkohol-Wasser umcrystallisieren, da es vollständig

unlöslich in Wasser ist; Schmelzpunkt 185/6° unter Zersetzung. Es löst sich in concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade anfangs mit schmutzig-brauner Farbe, die erst nach längerem Erwärmen in ein schmutziges Blau übergeht. Gießt man diese Lösung auf Eis, so scheiden sich sofort dunkelgrüne Flocken von 6,6-Dinitroindigo (VII) ab. Im trockenen Zustande sieht dieser fast schwarz aus. Er löst sich in Phenol und Nitrobenzol mit dunkelgrüner Farbe und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Auf dem Platin-Blech erhitzt, verkohlt er ohne zu sublimieren oder zu verpuffen.

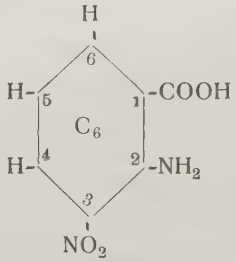
3. Versuche zur Darstellung der 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

Auf demselben Wege wie Schwarz zur 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure und ich zur 5- und 6-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure gelangt bin, habe ich nun auch versucht, die vierte und letzte isomere Säure, die 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure darzustellen. Wieder ging ich aus vom 3-Nitroorthotoluidin (XI). Schon beim Acetylieren dieses Körpers zeigt sich die im Vergleich zu seinen Isomeren ungleich trägere Reactionsfähigkeit der Aminogruppe. Ich trug 10 g des 3-Nitrotoluidins in 30 g Essigsäureanhydrid ein; jenes löste sich nur langsam darin auf und die Mischung erwärmte sich beim Umschütteln nicht und erstarrte auch nicht. Darauf kochte ich das Gemisch $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler, destillierte das überschüssige Essigsäureanhydrid ab und goß die zurückbleibende Lösung auf Eis. Es schieden sich dabei weiße Cryställchen von 3-Nitroacettoluidin ab (XI). Es läßt sich gut aus heißem Wasser oder Alkohol umcrystallisieren; Schmelzpunkt 158°, wie ihn schon Lellmann und Würth[1] angeben. Es ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol und siedendem Wasser, unlöslich in Aether und kaltem Wasser. Löst man es in wenig Alkohol und gießt diese alkoholische Lösung in heißes Wasser, so crystallisiert es beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln aus.

[1] Lellmann und Würth. A. 228_{240}.

Das 3-Nitroacettoluidin suspendierte ich nun in heißem Wasser und oxydierte es auf dem Wasserbade durch Hinzutropfen von Kaliumpermanganatlösung. Nach Beendigung der Reaction saugte ich die heiße Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab und dampfte sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Ich erhielt eine hellgelbe Masse von 3-Nitroacetanthranilsäure (XIa). Die Säure ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und läßt sich daraus umcrystallisieren; Schmelzpunkt 237° unter Zersetzung. Man erhält sie in langen, hellgelben, wie Seide glänzenden Nadeln, die spezifisch sehr leicht sind. 10 g dieser Säure löste ich unter Erwärmen in 20 cm^3 Alkohol und versetzte mit 30 cm^3 concentrierter Salzsäure, da die Acetylgruppe sich nur sehr schwer abspalten läßt. Nachdem ich das Gemisch $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht hatte, ließ ich es erkalten. Hierbei beginnt schon sich ein Teil der 3-Nitroanthranilsäure (XXIV.) abzuscheiden. Um sie vollständig

Fig. XXIV.



der Lösung zu entziehen, verdunstet man am besten zuerst den Alkohol und erhält so die Säure in langen, gelben Nadeln, die ein wenig dunkler gefärbt sind, als die der Acetylverbindung. Man kann die Säure durch Umcrystallisieren aus heißem Wasser reinigen; Schmelzpunkt 204° unter Zersetzung, wie schon Hübner[1] und Kahn[2] angeben. Um nun die Säure in die 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure überzuführen, löste ich 5 g 3-Nitroanthranilsäure, 10,5 g Monochloressigsäure und 20 g crystallisierte Soda in 150 cm^3 Wasser und erhitzte das Ge-

[1] Hübner. A. 195_{37}.
[2] R. Kahn. B. 35_{472}.

misch 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden. Während die Isomeren bei diesem Prozeß die Farbe ändern, dunkler werden, konnte ich dasselbe hierbei nicht beobachten. Nach dem Erkalten säuerte ich die Flüssigkeit mit concentrierter Salzsäure an. Der dabei ausfallende Niederschlag erwies sich als unveränderte 3-Nitroanthranilsäure. Ich wiederholte den Versuch noch einmal mit der genau berechneten Menge Soda (13,5 g), dann einmal mit einem Ueberschuß von Monochloressigsäure, aber stets mit demselben Mißerfolg. Nun schmolz ich die Monochloressigsäure auf dem Wasserbade und trug dann erst die 3-Nitroanthranilsäure ein. Aber weder dieses noch längeres Erhitzen über freier Flamme führte zum Ziele. Schließlich schmolz ich crystallisierte Soda in ihrem Crystallwasser und trug die 3-Nitroanthranilsäure und die Monochloressigsäure ein, dann verkochte in das Crystallwasser aus dem Gemisch, bis es ein trockener, fester Kuchen wurde, übergoß mit etwas Wasser und versetzte mit concentrierter Salzsäure. Jedoch bestand der ausfallende Niederschlag abermals ausschließlich aus der unveränderten Säure. Dieser Widerstand, den die Säure ihrer Umsetzung mit Monochloressigsäure entgegensetzt, ist umso auffälliger, als sie sich glatt diazotieren und mit β-Naphtol kuppeln läßt, sonst aber erklärlich aus der schon oben erwähnten, bei den Synthesen aus 3- resp. 6-Nitrotoluidin mehrmals beobachteten verminderten Reactionsfähigkeit der mittelständigen Gruppe. Die Versuche, die 3-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure darzustellen, wurden daher als aussichtslos, wenigstens auf diesem Wege, abgebrochen.

II. Nitrierung der Phenylglycin-o-carbonsäure und Feststellung der Constitution der nitrierten Säure.

Die Phenylglycin-o-carbonsäure stellte ich durch Condensation von Anthranilsäure und Monochloressigsäure nach dem Verfahren der badischen Anilin- und Soda-Fabrik,[1] das von Apelt[2] modifiziert und genau beschrieben ist, dar. So gewann ich zunächst durch Hinzutropfen einer Lösung von 47 g Chloressigsäure und 68 g crystallisierter Soda in 150 g Wasser zu einer Lösung von 76 g Anthranilsäure und 73 g Crystallsoda in 300 cm^3 Wasser, das saure phenylglycin-o-carbonsaure Natrium. Das saure Salz ist nur unter Zusatz von etwas Soda gut in Wasser löslich und beim Ansäuern fällt es meistens mit nur geringen Mengen freier Säure vermischt wieder aus. Infolgedessen führte ich es zunächst durch Eintragen in die berechnete Menge Soda, die in ihrem Crystallwasser geschmolzen war, in das neutrale Natriumsalz über, das sich nun leicht in Wasser löst und woraus mit 22%iger Salzsäure sich die freie Phenylglycin-o-carbonsäure als gelbbraunes Pulver fällen läßt. Die Säure wurde mit etwas angesäuertem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Der Schmelzpunkt der rohen Säure beträgt 215°. Zur Weiterverarbeitung habe ich stets die rohe Säure benutzt, da sie schon den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die Ausbeuten schwankten zwischen 59,5% und 61,5% der Theorie.

Ich habe nun versucht, in diese Säure eine Nitrogruppe

[1] Badische Anilin- und Soda-Fabrik. D. R. P. 127 178. E. Mumme. Diss. Halle.

[2] Apelt. Dissertation Halle 1904. pag. 6 ff.

einzuführen, indem ich sie in concentrierter Salpetersäure eintrug. Trägt man die Säure in concentrierte Salpetersäure (sp. Gew. 1,41) ein, die durch eine Eis - Kochsalz - Kältemischung gekühlt ist, so löst sie sich darin beim Umschütteln ohne Gasentwicklung auf zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Allmählich setzt eine langsame Gasentwicklung ein. Gießt man das Reactionsgemisch nach halbstündigem Stehen auf Eis, so scheidet sich ein wenig eines dunkelbraunen, harzigen Niederschlages ab, der in Soda löslich ist und daraus mit Säuren wieder als gelbes Harz ausfällt. Läßt man das Reactionsgemisch mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so ist die Menge des ausgeschiedenen braunen Harzes recht beträchtlich, nach einigen Monaten ist es zum Teil prächtig rot gefärbt, aber immer noch eine Säure. Es ist mir nicht gelungen, ein Lösungsmittel zu finden, aus dem ich das Harz crystallinisch erhalten konnte. Nun wiederholte ich denselben Versuch nur mit dem Unterschied, daß ich die Salpetersäure in Eis kühlte statt in einer Kältemischung. Dieses Mal setzte die Gasentwicklung sofort ein. Verfährt man jetzt wie bei obigen Versuch, so scheidet sich zwar wieder das Harz ab, daneben aber fällt ein brauner, körniger Niederschlag aus, der sich als eine Säure erweist. Diese läßt sich aus kochendem Wasser umcrystallisieren und wird nach mehrmaligen Umcrystallisieren mit Tierkohle in langen, feinen hellgelben Nadeln erhalten. Die Ausbeute an dieser Säure war sehr gering, infolgedessen versuchte ich sie durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu verbessern. Ich erhielt die besten Ausbeuten bei folgender Versuchsanordnung:

20 g Phenylglycin-o-carbonsäure wurden in 200 cm^3 konzentrierte Salpetersäure (sp. Gew. 1,41) eingetragen bei Zimmertemperatur. Beim Umschütteln geht die Säure sofort in Lösung und es tritt meistens sofort eine Gasentwicklung ein. Sollte sich kein Gas entwickeln, so stellt man das Kölbchen kurze Zeit in heißes Wasser und führt hierdurch den Beginn der Reaktion herbei. Am günstigsten ist es, wenn die Salpetersäure eine Temperatur von 15^0—20^0 hat.

Gleich nach dem Einsetzen der Gasentwicklung beginnt die Flüssigkeit sich stark zu erwärmen, die Gasentwicklung wird lebhafter und die Temperatur steigt auf ca. 50°. Jetzt muß das Reaktionsgemisch sofort auf Eis gegossen werden, da es sonst überschäumt. Es scheidet sich im Eis sofort eine beträchtliche Menge des braunen, körnigen Niederschlages ab. Auf diese Weise wurden aus 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure 17,5 g dieses Niederschlages gewonnen; das sind, da sich derselbe als Mononitrophenylglycin-o-carbonsäure erwies, 71,8% der Theorie.

Der Niederschlag zeigt folgende Eigenschaften: Er ist löslich in: Eisessig, Alkohol, Essigaether, siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak, Sodalösung und Kalilauge; unlöslich in: Petrolaether, Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und verdünnten Säuren. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine hellgelbe Lösung, mit rauchender eine rotbraune. Der Schmelzpunkt der rohen, dunkelbraunen Säure lag bei 229°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser mit Tierkohle wurde eine in langen, feinen, hellgelben, schillernden Nadeln krystallisierende Säure erhalten. Im Schmelzröhrchen erhitzt beginnt die Säure bei 212° zu sintern und sich dunkel zu färben; Schmelzpunkt 226/7° unter Zersetzung. Sie ist krystallwasserhaltig. Nach dem Trocknen bei 105° zeigt sie ein verwittertes, stumpfes Aussehen; zwei getrocknete Proben ergaben folgende Gewichtsabnahme:

Wasserhaltig:	0,8768 g	1,8451 g
Getrocknet:	0,7670 g	1,6222 g
Abnahme:	0,1098 g	0,2229 g

Nimmt man nun für die getrocknete Säure das Molekulargewicht 240,08 entsprechend der Formel $C_9H_8O_6N_2$ (d. i. Mononitrophenylglycin-o-carbonsäure) an, so erhält man aus den obigen Gewichten der krystallwasserhaltigen Säure die Molekulargewichte: I. 274,46; II. 273,08. Das würde aber ziemlich genau einer mit 2 Molekülen Wasser krystallisierenden Säure entsprechen, denn es ist $C_9H_8O_6N_2 + 2\,aq = 276{,}02$.

Es wurde nun versucht, das Aequivalentgewicht der Säure durch Titration festzustellen. Die bei 105° getrocknete Säure ergab folgende Werte:

Indikator: Congo. Faktor $Ba(OH)_2$: 0,1274,
Angewandte Substanz: 0,1600 g,
Verbrauchtes $Ba(OH)_2$ 9,95 cm^3
Berechnet für $^1/_2 C_9H_8O_6N_2$: 120,04,
Gefunden: 126,2.

Beim Titrieren mit Congo entsteht infolge der Eigenfärbung der Säure eine blaurote Mischfarbe, sodaß ein scharfer Umschlag nicht zu erkennen ist; doch ist ein Punkt feststellbar, an dem der bis dahin rötliche Ton in blauviolett umschlägt. Diesen Punkt habe ich als Neutralisationspunkt angenommen. Eine zweite Titration wurde mit Phenolphtaleïn als Indikator ausgeführt. Hierbei tritt zuerst eine Orangefärbung auf, die allmählich rötlicher und schließlich violett wird. Ein scharfer Umschlags- oder Uebergangspunkt war nicht zu erkennen.

Indikator: Phenolphtaleïn. Faktor $Ba(OH)_2$: 0,10442
Angewandte Substanz: 0,2628 g
Verbrauchtes $Ba(OH)_2$: 22,15 cm^3
Berechnet für $^1/_2 C_9H_8O_6N_2$: 120,04
Gefunden: 113,7.

Die Elementaranalyse der bei 105° getrockneten Säure ergab folgende Werte:

Stickstoffbestimmung:

1. 0,2924 g Substanz gaben bei 16,9° und 755,— mm 29,0 cm^3 N.
2. 0,2278 g Substanz gaben bei 17,4° und 753,— mm 23,6 cm^3 N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_8O_6N_2$:	I.	II.
11,67% N	11,60% N	12,06% N.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung:

1. 0,2692 g Substanz gaben 0,4403 g CO_2
   0,0920 g H_2O
2. 0,2135 g Substanz gaben 0,3531 g CO_2
   0,0676 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_8O_6N_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
C.	44,98 %	44,61 %	45,10 %
H.	3,36 %	3,82 %	3,54 %

Ich habe beim Verbrennen dieser Säure, wie auch bei allen ihren Derivaten, die ich verbrannt habe, die Beobachtung gemacht, daß sie alle anfangs glatt verbrennen, dann aber trotz sorgfältigen Mischens mit Kupferoxyd am Rohr schwarzen, glänzenden Kohlenstoff abscheiden, der nur äußerst schwer verbrennt. Diesen Kohlenstoff habe ich nur durch Erhitzen mit vollen Flammen im Sauerstoffstrom zur Verbrennung bringen können.

Um nun die Constitution der Säure, die nur in soweit feststand, als es sich sicher um eine Mononitrophenylglycin-o-carbonsäure handelte, zu untersuchen, verglich ich sie zunächst mit der 4-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure, die ich mir nach den Angaben von Schwarz herstellte. Die Angaben von Schwarz fand ich vollauf bestätigt und konnte so feststellen, daß meine Säure mit dieser nicht identisch war. Nun stellte ich, um sie zu charakterisieren, einige Derivate von ihr dar, zunächst das entsprechende Nitrodiacetylindoxyl. 5 g der Säure werden mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 50 cm^3 Essigsäureanhydrid 15 Minuten am Rückflußkühler gekocht, dann das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, wo es sofort helle, fast weiße Flocken abscheidet; Schmelzpunkt 214°, der auch nach mehrmaligen Umcrystallisieren aus Eisessig-Wasser der gleiche bleibt, er stimmt also überein mit dem des 5-Nitrodiacetylindoxyls (XIII). Der Mischschmelzpunkt bei der Indoxyle war ebenfalls 214°, ergab also keine Depression. Wie auch das Indoxyl aus der synthetisierten Säure, so ist dieses ebenfalls unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. Mit concentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, löst es sich mit tiefblauer Farbe. Auf Eis gegossen scheidet diese Lösung violett-rote Flocken vom Aussehen und Eigenschaften des 5,5-Dinitroindigo ab. Die Flocken sind in Kalilauge unlöslich, lösen sich dagegen in heißem Ni-

trobenzol mit kirschroter Farbe, in Phenol anfangs reinblau, dann tief rotviolett. Die Elementaranalyse des Nitrodiacetylindoxyls aus der nitrierten Säure ergab folgende Werte:

Stickstoffbestimmung:

0,3370 g Substanz gaben bei 17,1° und 763,— mm, 30,2 cm³ N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5N_2$: 10,69 % N
Gefunden: 10,60 % N

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

1. 0,3793 g Substanz gaben 0,7660 g CO_2
   0,1363 g H_2O
2. 0,2768 g Substanz gaben 0,5592 g CO_2
   0,0978 g H_2O

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_5N_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
C.	54,94 %	55,08 %	55,10 %
H.	3,85 „	4,02 „	3,95 „

Um die Annahme, daß die Säure identisch sei mit der 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure noch weiter zu stützen, habe ich von ihr und der synthetisierten Säure den Dimethylester und Diaethylester dargestellt und deren Identität festgestellt. Ich bediente mich hierbei der von Vorländer und v. Schilling[1] für die Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäureester gegebenen Vorschrift: 10 g Nitrophenylglycin-o-carbonsäure wurden mit 100 cm³ Methylalkohol einerseits, Aethylalkohol andrerseits und 8 cm³ reiner concentrierter Schwefelsäure 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde das Reactionsgemisch auf Eis gegossen, das mit crystallisierter Soda vermischt war. Es schied sich sofort eine gelbliche milchige Trübung des betreffenden Esters ab, die nach kurzer Zeit crystallinisch wurde. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Aethyl- resp. Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und nach Absaugen der heißen Lösung von der Tierkohle durch Einlaufenlassen in Wasser gefällt. Der auf diese Weise aus jeder der beiden

[1] Vorländer und v. Schilling. A. 301_{349}.

Säuren erhaltene Diaethylester crystallisiert in langen, gelben haarförmigen Nadeln; Schmelzpunkt beider Diaethylester 138°, ebenso der Mischschmelzpunkt 138°. Die Ester sind leicht löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und verdünnten Säuren. Bei der Verseifung entsteht 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure. Die Elementaranalyse des Diaethylesters der durch Nitrierung dargestellten Nitrophenyl-glycin-o-carbonsäure ergab die folgenden Werte:

Stickstoff-Bestimmung:

1. 0,1711 g Substanz gaben bei 12,3° und 755,5 mm 14,2 cm^3 N.
2. 0,2026 g Substanz gaben bei 12,5° und 757,— mm 16,3 cm^3 N.

Berechnet für $C_{13}N_{16}O_6N_2$:	Gefunden I.	II
9,5% N	9,7% N	9,58% N

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

1. 0,2136 g Substanz gaben 0,4136 g CO_2, 0,1065 g H_2O
2. 0,1966 g Substanz gaben 0,3803 g CO_2, 0,0977 g H_2O

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_6N_2$:	Gefunden I.	II.
C.	52,7%	52,81%	52,75%
H.	5,4 „	5,58 „	5,56 „

Der auf dieselbe Weise aus beiden Säuren dargestellte Dimethylester crystallisiert ganz ähnlich wie der Diaethylester, nur sind die haarfeinen Nädelchen des ersteren etwas heller gefärbt als die des Diaethylesters. In den sonstigen Eigenschaften betr. Löslichkeit etc. verhalten sich beide Ester ganz gleich. Beide Dimethylester schmelzen bei 136°, der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Bei der Verseifung des Dimethylesters der durch Nitrierung dargestellten Säure entsteht 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure. Der mehrmals aus Methylalkohol umcrystallisierte Ester wurde der Elementaranalyse unterworfen, die folgende Werte ergab:

Stickstoffbestimmung:

0,2376 g Substanz gaben bei 12,5° und 757,— mm 21,1 cm³ N.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6N_2$: 10,4 % N

Gefunden: 10,58 % N

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

1. 0,2381 g Substanz gaben 0,4800 g CO_2
   0,0996 g H_2O
2. 0,2892 g Substanz gaben 0,5238 g CO_2
   0,1220 g H_2O

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_6N_2$:	Gefunden I.	Gefunden II.
C.	49,3 %	49,25 %	49,40 %
H.	4,5 „	4,68 „	4,72 „

Es stimmt also die von mir durch Nitrieren der Phenylglycin-o-carbonsäure dargestellte Mononitrophenylglycin-o-carbonsäure in allen ihren Eigenschaften mit der synthetisch gewonnenen 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure überein; es ist also bei der Nitrierung die Nitrogruppe in p-Stellung zum Phenylglycinrest eingetreten. Die Identität der Säure mit der 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure ist außerdem durch die Uebereinstimmung der Dimethylester, Diaethylester, Nitrodiacetylindoxyle und Dinitroindigo-Farbstoffe hinreichend bewiesen.

III. Derivate der 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure.

1. Versuche zur Darstellung der Azoxyphenylglycin-o-carbonsäure.

Um die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure, die sich auf die oben beschriebene Weise leicht und bequem in größeren Mengen darstellen läßt, in die entsprechende Azoxyphenylglycin-o-carbonsäure (XX) überzuführen, löste ich 5 g derselben in der gerade nötigen Menge wässriger konzentrierter Kalilauge und versetzte mit einer Lösung von 4,0 g Arsentrioxyd und 4,8 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser. Beim Vermischen der beiden Lösungen verändert sich die gelbbraune Farbe nicht. Fällt man nach kurzem Aufkochen so erhält man auch noch die unveränderte 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure aber in der grünlichgelben Färbung, die die synthetisierte Säure zeigte. Bei längerem Kochen färbt sich das Reaktionsgemisch allmählich dunkler, bis es schließlich nach ca. zweistündigem Sieden tiefdunkelrot erscheint. Läßt man es nun erkalten und fällt mit verdünnter Salzsäure, so entsteht ein flockiger, schmutzig dunkelolivgrüner Niederschlag. Er ist sehr voluminös, amorph und läßt sich nicht auf der Nutsche absaugen, da er das Filter verklebt. Am besten filtriert man ihn durch ein großes Filter und spült die am Rande klebende Masse in die Spitze des Filters, da sie sonst nach dem Trocknen in dünner Schicht sehr fest am Filter haftet. Nach dem Trocknen erhält man den Niederschlag in Gestalt fester, schwarzer Stückchen, die außerordentlich spröde sind. Er ist in Sodalösung löslich

und fällt daraus beim Ansäuern wieder in dunklen, amorphen Flocken aus. In konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter resp. braunroter Farbe auf; gießt man die Lösung auf Eis, so entsteht zunächst eine dunkelrote Flüssigkeit, die allmählich einen dunkelroten Niederschlag fallen läßt. Die Säure ist löslich in Aceton und Alkohol mit gelber, in Eisessig mit roter Farbe, unlöslich dagegen in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Petrolaether. Aus einem der angeführten Lösungsmittel konnte ich sie krystallinisch erhalten. Als ich versuchte, ob der Körper die Liebermannsche Reaktion gab, erhielt ich nur eine grünlichbraune Färbung. Beim Erhitzen auf 300° im Schmelzröhrchen war der Körper noch nicht geschmolzen; erhitzt man ihn auf dem Platinblech über freier Flamme, so zersetzt er sich unter Entwicklung gelber Dämpfe und verkohlt. Um den Körper in krystallisierter oder krystallisierbarer Form zu erhalten, versuchte ich ihn auf andere Weise darzustellen. Ich kochte 5 g 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure, die in Methylalkohol gelöst wurden mit einem Ueberschuß von Natriummethylat 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad. Darauf goß ich das Reaktionsgemisch auf Eis, dem die genügende Menge Salzsäure hinzugefügt war. Es schied sich sofort der schmutzig-grüne Niederschlag in genau der gleichen Form wie oben beschrieben ist, ab. Nun versuchte ich durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat den Ringschluß zwischen Carboxylgruppe und Phenylglycinrest zum Indoxyl herbeizuführen. Der Niederschlag löst sich aber nur äußerst schwer und zum geringen Teile beim Kochen auf. Aus der auf Eis gegossenen Lösung scheidet sich ein harziger Niederschlag in sehr geringer Menge ab, der sich in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad mit rotbrauner Farbe löst. Gießt man diese Lösung auf Eis, so entsteht eine feurig rote, klare Flüssigkeit, die allmählich einen ziegelroten, flockigen Niederschlag fallen läßt. Die einzelnen Produkte waren so schlecht zu charakterisieren, schienen auch teilweise Gemenge zu sein, daß sich

der Reaktionsverlauf nicht verfolgen ließ. Der Versuch, die Säure in ihren Ester überzuführen, führte mich ebenfalls zu harzigen Produkten, die sich nicht krystallisieren ließen. Die Versuche wurden daher abgebrochen.

2. 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure.

Um zur 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure (XV) zu gelangen, habe ich die 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure reduziert. Diese Reduktion wird durch die gebräuchlichsten Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure, Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure glatt erreicht. Nur ist die freie Säure aus den Reaktionsgemischen nicht leicht isolierbar, da sie sich infolge ihrer leichten Löslichkeit nicht ausfällen läßt. Ich nahm die Reduktion meistens mit Zinnchlorür und Salzsäure vor. 5 g 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure (1 Mol) wurden mit 15 g Zinnchlorür (3 Mol) und 100 cm^3 concentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad am Steigrohr erwärmt. Nach ca. 5 Minuten war die gesamte Säure gelöst und die zurückbleibende, braune Lösung reduzierte Quecksilberchlorid. Die Lösung wurde mit dem ungefähr fünffachen Volumen Wasser verdünnt und mit crystallisierter Soda annähernd neutralisiert. Dann wurde das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als braunes Stannosulfid gefällt. Die anfangs reinbraune Farbe desselben geht bei längerem Einleiten allmählich in Grau resp. Schwarz über. Nachdem das Zinn quantitativ gefällt war, wurde die Flüssigkeit vom Zinnsulfid filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die feste Masse, die beträchtliche Mengen Chlornatrium enthält, sieht schwach rosa aus. Sie wurde mit heißem, absoluten Alkohol extrahiert, um die 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure zu isolieren. Nach dem Abdunsten des Alkohols erhält man die letztere als grau-braune Masse. Zur Reinigung löste ich sie in möglichst wenig Alkohol und kochte mehrere Male mit Tierkohle. Das schließlich nur noch schwach gelblich gefärbte Filtrat goß ich in viel Aether oder auch in Benzol. Es entsteht in beiden sofort eine milchige Trübung, aus der sich nach

kurzer Zeit die Säure in weißen crystallinischen Flocken abscheidet; Schmelzpunkt 238° unter Aufschäumen und Zersetzung. Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, dagegen unlöslich in Aether, Petrolaether und Benzol. Es ist mir nicht gelungen, sie analog dem 5-Nitrodiacetylindoxyl in das 5-Aminodiacetylindoxyl überzuführen, von dem aus ich zu dem 5,5-Diaminoindigo zu gelangen hoffte. Letzteren hat A. v. Baeyer[1] dadurch erhalten, daß er den 5,5 Dinitroindigo durch alkoholische Kalilauge in den schwarzen Azoindigo überführte und diesen mit Zink und Salzsäure zum Diaminoindigo reduzierte. Dampft man das Filtrat vom Zinnsulfid ein und versetzt zum Schluß noch einmal mit concentrierter Salzsäure, so erhält man ein schön rosa gefärbtes Produkt, das sich beim Erwärmen mit Wasser entfärbt und Salzsäure abgibt, sich aber auch diazotieren läßt. Es ist vermutlich das Hydrochlorid der Säure.

Eine Aequivalentgewichtsbestimmung der 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure ergab folgenden Wert:

Indikator: Phenolphtaleïn; Faktor $Ba(OH)_2$: 0,06494.
Angewandte Substanz: 0,2744 g.
Verbrauchtes Baryumhydroxyd: 39,20 cm^3.

Berechnet für $^1/_2\ C_9H_{10}O_4N_2$ 105,04
Gefunden 107,78

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Wert:
0,3087 g Substanz gaben bei 19,1° und 755,— mm, 35,8 cm^3 N.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$: 13,34 % N
Gefunden: 13,46 % N

3. Diazotierung der 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure und Kuppelung mit β-Naphtol.

Die 5-Aminophenylglycin-o-carbonsäure läßt sich durch Eintragen einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit in ihre Salzsäure-Lösung leicht diazotieren. Die zu diesem Zwecke

[1] A. v. Baeyer. B. 12_{1316}.

benötigte Aminosäure stellte ich dar durch Reduktion der 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure mit Zink und Salzsäure, da das Zink bei der Kuppelung mit β-Naphtol in der Lösung bleiben kann ohne zu stören. Ich versetzte 5 g 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure und 15 g Zincum raspatum mit 100 cm^3 concentrierter Salzsäure. Das Gemisch wird sehr heiß und schäumt stark auf, infolgedessen nimmt man die Reduktion am besten in einem mit Steigrohr versehenen geräumigen Erlenmeyer-Kolben vor. Es entsteht nach kurzer Zeit eine klare, braune Lösung, die ich mit dem 3-4-fachen Volumen Wasser verdünnte, mit Eisstücken kühlte und mit sehr verdünnter Natriumnitritlösung bis zum Eintritt der Jodkalistärkereaction diazotierte. Dann ließ ich die Lösung unter guter Kühlung in eine stark alkalische Lösung von β-Naphtol einlaufen. Es entstand eine tiefblutrote, alkalische Lösung. Um daraus den Farbstoff abzuscheiden, ließ ich sie in mit Eis versetzte überschüssige Salzsäure fließen, worauf der Farbstoff als dunkelbrauner Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde durch mehrmaliges Umfällen aus Ammoniak in Salzsäure gereinigt und schließlich in Alkohol gelöst und durch Eingießen dieser roten, alkoholischen Lösung in Wasser in braunroten, microcrystallinischen Flocken gewonnen. Beim Erhitzen auf dem Platin-Blech verkohlt der Farbstoff. Er wurde der Elementaranalyse unterworfen, doch stimmen die erhaltenen Werte nicht auf die ihm vermutlich zukommende Formel XVI. Für Wasserstoff fand ich erheblich zu hohe Werte, für Stickstoff zu niedrige. Nur die Werte für Kohlenstoff stimmen mit dem der Naphtolazophenylglycin-o-carbonsäure (XVI) zukommendem überein.

Stickstoffbestimmung:

1. 0,2990 g Substanz gaben bei 15,3° und 763,— mm 21,4 cm^3 N.
2. 0,3790 g Substanz gaben bei 15,8° und 763,— mm 27,6 cm^3 N.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{19}H_{15}O_5N_3$:	I.	II.
11,51 % N	8,51 % N	8,64 % N

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

1. 0,2900 g Substanz gaben 0,6660 g CO_2
   0,1458 g H_2O
2. 0,2613 g Substanz gaben 0,5958 g CO_2
   0,1298 g H_2O

	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_5N_3$:	Gefunden: I.	II.
C.	62,46 %	62,2 %	62,63 %
H.	4,14 „	5,56 %	5,62 „

Drei weitere Analysen ergaben fast dieselben Werte wie die obigen. Schließlich habe ich den Farbstoff noch einmal umgefällt, konstant gewogen und wieder verbrannt, erhielt aber auch wieder die gleichen Resultate, sodaß ich anzunehmen geneigt bin, daß dem Farbstoff eine andere Constitution als die der Naphtolazophenylglycin-o-carbonsäure (XVI) zukommt.

Um nun zu sehen, ob an dem Farbstoff noch die Ringbildung zum Indoxyl möglich ist, habe ich ihn mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht. Als ich die Lösung auf Eis goß, fiel ein heller Niederschlag aus, der sich in kalter concentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit prachtvoller, tiefblutroter Farbe löst. Gießt man diese Lösung auf Eis, so scheidet sich ein dunkelroter, flockiger Niederschlag ab. Es ist anzunehmen, daß der bei der Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehende Körper ein acetyliertes Indoxyl des Farbstoffes ist.

4. 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure und 5,5-Dichlorindigo.

Zur Darstellung der 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure (XVII) bediente ich mich der Sandmeyerschen Reaction. Ich reduzierte zunächst nach obiger Vorschrift 10 g 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure mit 30 g Zinkfeile und 200 cm^3 Salzsäure. Nach Beendigung der Reaktion verdünnte ich die Flüssigkeit auf 1000 cm^3. 100 cm^3 dieser verdünnten Lösung, entsprechend 1 g 5-Nitrophenylglycin-o-carbonsäure, wurden dann mit verdünnter Natriumnitritlösung sorgfältig bis zum Eintritt der Jodkalistärkereaktion diazotiert und schließlich zu einer siedenden

Lösung von 6 g Kupferchlorür in 75 cm^3 concentrierter Salzsäure langsam zutropfen gelassen. Es beginnt sofort eine stetige Stickstoffentwicklung einzusetzen. Das Reactionsgemisch wurde nun noch bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit dem 3-4-fachen Volumen Wasser verdünnt und nun ausgeaethert. Die aetherische Schicht fluoresciert schwach bläulich. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine grau-gelbe feste Masse, die in Sodalösung löslich ist und daraus beim Ansäuern als weißlicher, sehr fein crystallinischer Niederschlag ausfällt; Schmelzpunkt 227°. Erhitzt man die Säure an einer Kupferoxydperle in freier Flamme, so tritt die für halogenhaltige Körper so charakteristische Grünfärbung auf. Die Säure löst sich leicht in Alkohol und fällt beim Einlaufenlassen ihrer alkoholischen Lösung in viel Wasser als weißliches Pulver aus. Auf diese Weise wurde die Säure mehrmals umcrystallisiert und gereinigt. Schmelzpunkt der reinen Säure 222/3° unter Zersetzung. Um festzustellen, ob die Säure die gesuchte 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure war, unterwarf ich sie der Elementaranalyse. Eine Chlorbestimmung nach Carius im Bombenrohr ergab folgenden Wert:

Chlorbestimmung:

1. 0,1718 g Substanz gaben 0,1090 g AgCl.
2. 0,2227 g Substanz gaben 0,1384 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_9H_8O_4NCl$:	I.	II.
15,45 % Cl	15,61 % Cl	15,28 % Cl.

Stickstoffbestimmung:

0,2136 g Substanz gaben bei 17,2° und 753,— mm 11,5 cm^3 N.

Berechnet für $C_9H_8O_4NCl$: 6,10 % N

Gefunden: 6,28 % N.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

0,2102 g Substanz gaben 0,3638 g CO_2

0,0699 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_4NCl$:	Gefunden:
C. 47,05 %	47,21 %
H. 3,51 %	3,72 %.

Die Verbrennung der 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure geschah durch Mischen mit Kupferoxyd. Aber statt einer reduzierten Kupferspirale legte ich an das vordere Ende des Rohres eine solche, die ich durch Eintauchen in stark verdünnte Silbernitratlösung zur Hälfte versilbert hatte. Da der Chlorgehalt der Säure nur ca. 15 % beträgt, so erfüllte die Spirale ihren Zweck vollkommen. Schon Gattermann[1] beschreibt und empfiehlt eine solche Spirale und erst in letzter Zeit hat sich A. H. Fiske[2] derselben mit Erfolg bedient. Nach den Angaben des letzteren habe ich die Spirale hergestellt.

Die 5-Chlorphenylglycin-o-carbonsäure läßt sich durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat in das dem 5-Nitrodiacetylindoxyl entsprechende 5-Chlordiacetylindoxyl (XIX) verwandeln. Letzteres scheidet sich, wenn man das Reaktionsgemisch auf Eis gießt als graugelber, flockiger Niederschlag ab; Schmelzpunkt des Rohproduktes 127°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig und wurde aus letzterem mehrere Male umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers ist 125/6° unter Zersetzung. Eine Chlorbestimmung ergab folgenden Wert:

0,2412 g Substanz gaben	0,1359 g AgCl
Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3NCl$	14,09 % Cl
Gefunden:	13,93 % Cl.

Das 5-Chlordiacetylindoxyl löst sich in konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad mit grüner Farbe. Gießt man die Lösung auf Eis, so scheiden sich tiefblaue Flocken von 5,5-Dichlorindigo ab. Erhitzt man das Indoxyl mit Kalilauge, so färbt sich die Lösung langsam von oben her blau und läßt dann den Indigo in blauen Flocken fallen.

---

[1] Gattermann. Die Praxis des organischen Chemikers 1910 pag. 106.
[2] A. H. Fiske. B. 45_{870}.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 1912 bis Juni 1914 im Laboratorium der organischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Halle auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. D. Vorländer ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, auch an dieser Stelle meiner Dankbarkeit gegen Herrn Prof. Dr. Vorländer Ausdruck verleihen zu können, der mir bei der Ausführung der Arbeit stets die liebenswürdigste und wohlwollendste Unterstützung hat zuteil werden lassen.

Lebenslauf.

Am 10. November 1889 wurde ich, Friedrich, Wilhelm, Karl Martin Hartmann, als Sohn des ehemaligen Bergwerksdirektors Carl Hartmann und seiner Ehefrau Franziska geb. Jahn zu Goslar am Harz geboren. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession. Nachdem ich drei Jahre die Vorschule in Goslar besucht hatte, kam ich Ostern 1900 in die Sexta des Realgymnasiums und Gymnasiums zu Goslar. Am 2. Februar 1909 bestand ich auf dem Realgymnasium die Abiturienten-Prüfung und bezog darauf vom S. S. 09 — S. S. 10 die Universität Freiburg i. Br., um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Oktober 1910 bezog ich die Universität Halle, um hier mein Studium fortzusetzen. Am 25. April 1912 bestand ich das chemische Verbandsexamen. Im Dezember 1912 begann ich die vorliegende Arbeit, die ich im Juni 1914 vollendete. Am 2. August 1914 bestand ich das Examen rigorosum.

Meine Lehrer waren:

in Freiburg: Gattermann, Himstedt, Küster, Riesenfeld, Lüroth, Willgerodt;

in Halle: Abderhalden, Beschke, Boeke, Dorn, Erdmann, Menzer, Schulze, Tubandt, Vorländer, Wigand.

Allen diesen meinen Lehrern fühle ich mich zu tiefem Dank verpflichtet.